



PATENT
30205/37328

#2

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicants: Min Ho Jung et al.

Serial No.: 09/878,803

Filed: June 11, 2001

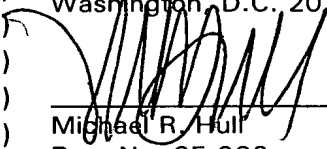
Title: Additive for Photoresist
Composition for Resist Flow
Process

Group Art Unit: 1756

Examiner: To be assigned

) **Certificate of Mailing (37 CFR 1.8)**

) I hereby certify that this paper and the
) documents referred to as enclosed
) therewith are being deposited with the
) United States Postal Service as first
) class mail, postage prepaid, on
) **September 13, 2001** in an envelope
) addressed to Commissioner for Patents,
) Washington, D.C. 20231.

) 
) Michael R. Hull
) Reg. No. 35,902

RECEIVED

TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT

SEP 21 2001

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

TC 1700

Sir:

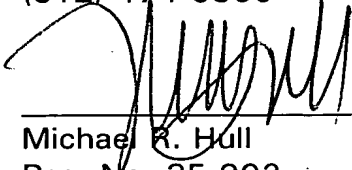
Enclosed herewith is a certified copy of Korean Patent Application
No. 2000-32984, filed June 15, 2000, upon which priority of the instant
application is claimed under 35 U.S.C. §119.

Respectfully submitted,

MARSHALL, GERSTEIN BORUN
6300 Sears Tower
233 South Wacker Drive
Chicago, Illinois 60606-6402
(312) 474-6300

September 13, 2001

By:


Michael R. Hull
Reg. No. 35,902



대한민국 특허청
KOREAN INTELLECTUAL
PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 :
Application Number

특허출원 2000년 제 32984 호

출원년월일 :
Date of Application

2000년 06월 15일

출원인 :
Applicant(s)

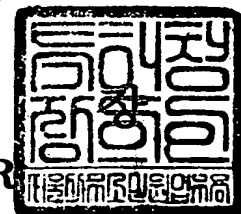
주식회사 하이닉스반도체



2001 년 05 월 28 일

특 허 청

COMMISSIONER



RECEIVED

SEP 21 2001

TC 1700

출력 일자: 2001/5/30

【서지사항】

【서류명】 출원인정보변경 (경정)신고서
【수신처】 특허청장
【제출일자】 20010417

【출원인】

【명칭】 주식회사 하이닉스반도체

【출원인코드】 119980045698

【대리인】

【성명】 특허법인 신성 정지원

【대리인코드】 920000002923

【변경사항】

【경정항목】 한글 성명(명칭)

【경정전】 현대전자산업주식회사

【경정후】 주식회사 하이닉스반도체

【변경사항】

【경정항목】 영문 성명(명칭)

【경정전】 HYUNDAI ELECTRONICS IND. CO.,LTD

【경정후】 Hynix Semiconductor Inc.

【변경사항】

【경정항목】 인감

【경정전】

【경정후】

【취지】

특허법시행규칙 제9조·실용신안법시행규칙 제12조·의장법
시행규칙 제28조 및 상표법시행규칙 제23조의 규정에 의하
여 위와 같이 신고합니다.

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0002
【제출일자】	2000.06.15
【국제특허분류】	H01L
【발명의 명칭】	레지스트 플로우 공정용 포토레지스트 조성물의 첨가제
【발명의 영문명칭】	Additive for photoresist composition suitable to resis flow process
【출원인】	
【명칭】	현대전자산업주식회사
【출원인코드】	1-1998-004569-8
【대리인】	
【성명】	이후동
【대리인코드】	9-1998-000649-0
【포괄위임등록번호】	1999-058167-2
【대리인】	
【성명】	이정훈
【대리인코드】	9-1998-000350-5
【포괄위임등록번호】	1999-054155-9
【발명자】	
【성명의 국문표기】	정민호
【성명의 영문표기】	JUNG,Min Ho
【주민등록번호】	611127-1351218
【우편번호】	467-110
【주소】	경기도 이천시 증포동 선경아파트 205동 1102호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	홍성은
【성명의 영문표기】	HONG,Sung Eun
【주민등록번호】	680410-1109441
【우편번호】	463-060
【주소】	경기도 성남시 분당구 이매동 124 한신아파트 205동 601호
【국적】	KR

【발명자】**【성명의 국문표기】**

정재창

【성명의 영문표기】

JUNG, Jae Chang

【주민등록번호】

641025-1144521

【우편번호】

467-850

【주소】경기도 이천시 대월면 사동리 441-1 현대전자 사원아파트
107동 1304 호**【국적】**

KR

【발명자】**【성명의 국문표기】**

이근수

【성명의 영문표기】

LEE, Geun Su

【주민등록번호】

620124-1094217

【우편번호】

467-860

【주소】

경기도 이천시 부발읍 신하리 삼익아파트 103동 302호

【국적】

KR

【발명자】**【성명의 국문표기】**

백기호

【성명의 영문표기】

BAIK, Ki Ho

【주민등록번호】

580918-1000619

【우편번호】

467-110

【주소】

경기도 이천시 증포동 대우아파트 203동 402호

【국적】

KR

【취지】특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대
리인 이후

동 (인) 대리인

이정훈 (인)

【수수료】**【기본출원료】**

20 면 29,000 원

【가산출원료】

8 면 8,000 원

【우선권주장료】

0 건 0 원

【심사청구료】

0 항 0 원

【합계】

37,000 원

【첨부서류】

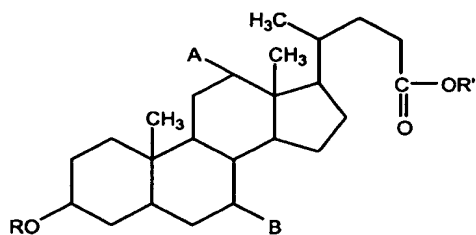
1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 레지스트 플로우 (Resist Flow) 공정용 포토레지스트 조성물에 첨가하는 첨가제에 관한 것으로, 유리전이온도가 너무 높아 레지스트 플로우 공정에 적용하기에 곤란한 중합체를 포함하는 포토레지스트 조성물에 유리전이온도 (T_g)가 낮은 하기 화학식 1의 화합물을 첨가제로서 첨가하면, 포토레지스트 조성물 전체적으로 원활한 흐름이 일어나 레지스트 플로우 공정에 적용하기에 적합하게 할 수 있다.

[화학식 1]



상기 식에서,

A, B, R, R', R' 및 R''는 각각 명세서에서 정의한 바와 같다.

【대표도】

도 2

【명세서】

【발명의 명칭】

레지스트 플로우 공정용 포토레지스트 조성물의 첨가제 {Additive for photoresist composition suitable to resist flow process}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 실시예 11에서 얻은 1차 포토레지스트 패턴 사진이고,

도 2는 실시예 11에서 얻은 2차 포토레지스트 패턴 사진이다.

【발명의 상세한 설명】

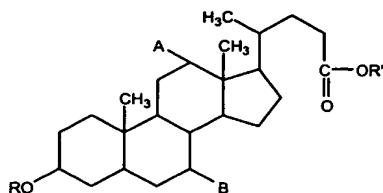
【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<3> 본 발명은 레지스트 플로우 (Resist Flow) 공정용 포토레지스트 조성물에 첨가하는 첨가제에 관한 것으로, 보다 상세하게는 유리전이온도가 너무 높아 레지스트 플로우 공정에 적용하기에 곤란한 중합체를 포함하는 포토레지스트 조성물에 첨가되어 포토레지스트 조성물의 흐름 특성을 개선함으로써 레지스트 플로우 공정에 적용하기에 적합하도록 하는 하기 화학식 1의 화합물, 이를 함유하는 포토레지스트 조성물, 이를 이용한 패턴 형성방법 및 이로부터 제조된 반도체 소자에 관한 것이다.

<4> [화학식 1]

<5>



- <6> 상기 식에서,
- <7> A는 수소 또는 -OR'이고,
- <8> B는 수소 또는 -OR''이며,
- <9> R, R', R' 및 R''는 각각 탄소수 1 내지 10 사이의 측쇄 또는 주쇄 치환된 알킬, 탄소수 1 내지 10 사이의 측쇄 또는 주쇄 치환된 알콕시알킬, 탄소수 1 내지 10 사이의 측쇄 또는 주쇄 치환된 알킬카르보닐 또는 한 개 이상의 수산기 (-OH)를 포함하는 탄소수 1 내지 10 사이의 측쇄 또는 주쇄 치환된 알킬이다.
- <10> 근래에, 반도체의 집적도가 비약적으로 증가함에 따라 리소그래피 분야에서 가장 큰 문제점으로 대두되는 것 중의 하나가 장비 및 레지스트의 한계 해상력을 넘어선 콘택홀 패터닝의 형성이다. 현재 KrF 리소그래피에 있어 콘택홀 패터닝의 한계는 약 $0.18\mu\text{m}$ 정도이고, 그 이하의 작은 콘택홀을 형성하기 위하여 현재로서는 레지스트 플로우를 이용하는 방법이 가장 각광받고 있는 실정이다.
- <11> 레지스트 플로우는 노광 장비의 분해능 이상의 미세 콘택홀을 형성하기 위한 공정 기술로서, 리소그래피 공정을 통하여 일단 콘택홀 패터닝을 한 후에 레지스트 내의 중합체가 갖는 유리전이 온도 (T_g) 이상으로 다시 가열하여 레지스트가 열 유동 (thermal flow)되게 함으로써 콘택홀 크기를 줄일 수 있는 방법이다.
- <12> 현재 대부분의 KrF 레지스트는 플로우 후 프로파일의 차이는 있지만 플로우 자체는 가능한 실정이다. 즉 폴리비닐페놀을 기본으로 하는 KrF 레지스트는 플로우를 위한 적절한 T_g 를 가질 수 있는 구조로 이루어져 있다. 그러나 ArF 리소그래

피에 사용되는 레지스트는 구조 자체가 플로우를 일으키기에는 너무 높은 유리전이온도를 가지고 있다. 특히 사이클로올레핀 계열의 레지스트의 경우 약 200℃ 이상의 높은 Tg를 갖고 있어 레지스트 플로우 공정에 이용하기에 문제점을 갖고 있다. 레지스트 플로우를 위한 적절한 온도는 레지스트 내의 중합체의 유리전이 온도와 중합체가 분해되는 온도 (Td; decomposition temperature) 사이의 온도가 적절한데, Tg가 너무 높은 중합체는 Tg와 Td 사이의 간격이 너무 좁아 실제로 사용하기 곤란하다는 문제점이 있다.

<13> 이에 본 발명자들은 전술한 문제점을 해결하기 위하여 노력하여 오던 중, 포토레지스트 조성물에 Tg가 낮은 단분자의 화합물을 첨가제로서 첨가하면, 포토레지스트 조성물의 흐름이 일어나 레지스트 플로우 공정에 적용할 수 있음을 알아내어 본 발명을 완성하였다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<14> 본 발명의 목적은 포토레지스트 조성물에 첨가되어 레지스트 플로우 공정에 적용하기에 적합한 성질을 갖게 하는 첨가제를 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

<15> 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명에서는 상기 첨가제로서 화학식 1의 화합물을 제공하는데, 화학식 1의 화합물은 유리전이온도가 너무 높아 레지스트 플로우 공정에 적용하기에 곤란한 중합체를 포함하는 포토레지스트 조성물에 첨가되어 포토레지스트 조성물의 흐름 특성을 개선함으로써 레지스트 플로우 공정에 적용하기에 적합하도록 한다.

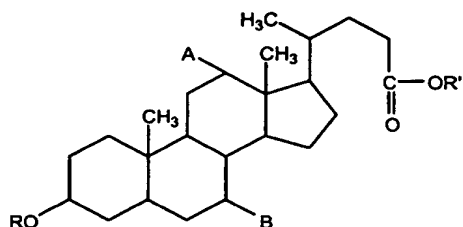
<16> 이하 본 발명을 상세히 설명한다.

<17> 본 발명에서는 우선, 레지스트 플로우 공정용 포토레지스트 조성물에 첨가제로 사

용되는 하기 화학식 1의 화합물을 제공한다.

<18> [화학식 1]

<19>



<20> 상기 식에서,

<21> A는 수소 또는 $-OR'$ 이고,

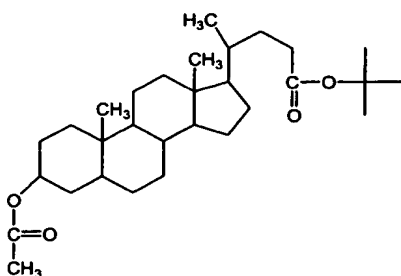
<22> B는 수소 또는 $-OR''$ 이며,

<23> R, R', R' 및 R''는 각각 탄소수 1 내지 10 사이의 측쇄 또는 주쇄 치환된 알킬, 탄소수 1 내지 10 사이의 측쇄 또는 주쇄 치환된 알콕시알킬, 탄소수 1 내지 10 사이의 측쇄 또는 주쇄 치환된 알킬카르보닐 또는 한 개 이상의 수산기 ($-OH$)를 포함하는 탄소수 1 내지 10 사이의 측쇄 또는 주쇄 치환된 알킬이다.

<24> 상기 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 2 내지 7의 화합물로부터 선택되는 것이 바람직하다.

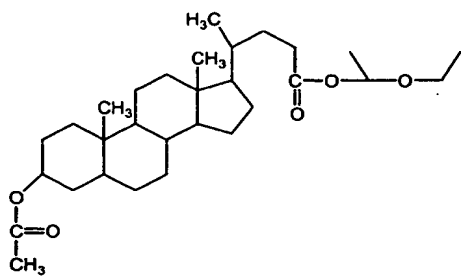
<25> [화학식 2]

<26>



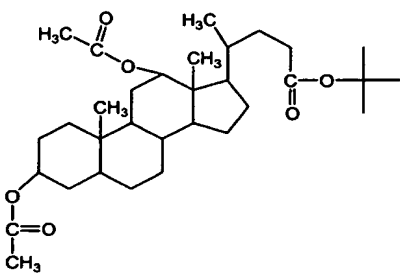
<27> [화학식 3]

<28>



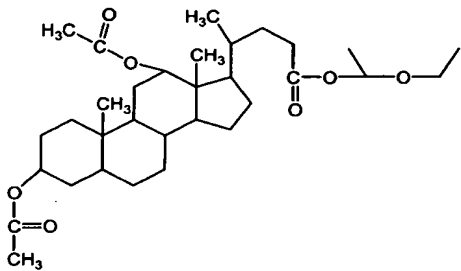
<29> [화학식 4]

<30>



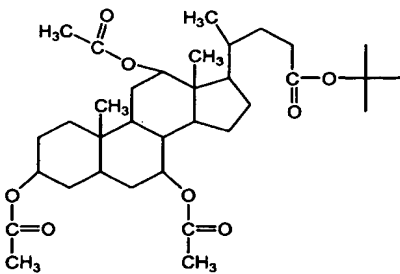
<31> [화학식 5]

<32>



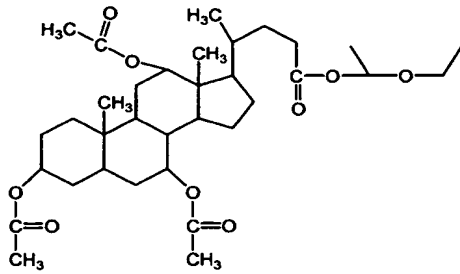
<33> [화학식 6]

<34>



<35> [화학식 7]

<36>



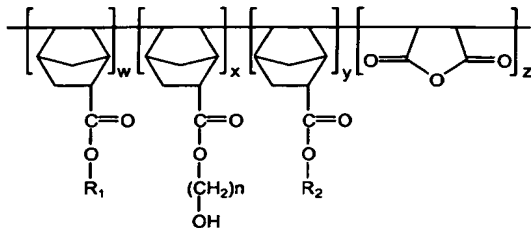
<37> 또한 본 발명에서는 포토레지스트 중합체, 광산 발생제 및 유기용매를 포함하는 통상의 포토레지스트 조성물에, 상기 화학식 1의 첨가제를 더 포함하는 포토레지스트 조성물을 제공한다.

<38> 이 때 화학식 1의 첨가제가 첨가된 상기 포토레지스트 조성물은 레지스트 플로우 공정에 사용되는 것이 바람직하다. 전술한 바와 같이, Tg가 매우 높은 포토레지스트 중합체의 경우, Tg와 Td 사이의 간격이 너무 좁아 실제로 레지스트 플로우 공정에 이용하기가 곤란한 문제점이 있는데, 화학식 1의 첨가제를 첨가하면 Tg가 낮아지는 효과가 일어나 포토레지스트 조성물의 흐름 특성이 개선됨으로써 레지스트 플로우 공정에 이용하기에 적합한 성질을 나타낸다.

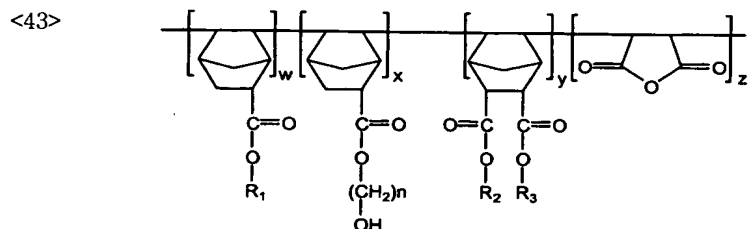
<39> 상기 포토레지스트 조성물에 포함되는 포토레지스트 중합체는 주로 하기 화학식 8 또는 화학식 9의 화합물이다.

<40> [화학식 8]

<41>



<42> [화학식 9]



<44> 상기 식에서,

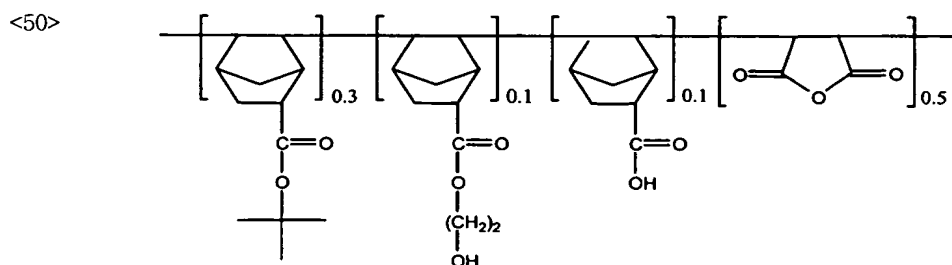
<45> R_1 , R_2 및 R_3 는 각각 탄소수 1 내지 10 사이의 측쇄 또는 주쇄 치환된 알킬, 탄소수 1 내지 10 사이의 측쇄 또는 주쇄 치환된 알콕시알킬 또는 한 개 이상의 수산기 (-OH)를 포함하는 탄소수 1 내지 10 사이의 측쇄 또는 주쇄 치환된 알킬이고,

<46> n 은 1 내지 5 중에서 선택되는 정수이며,

<47> w , x , y 및 z 는 각 단량체의 몰비로서, $w + x + y$ 는 50 mol%이고, z 는 50 mol%이다.

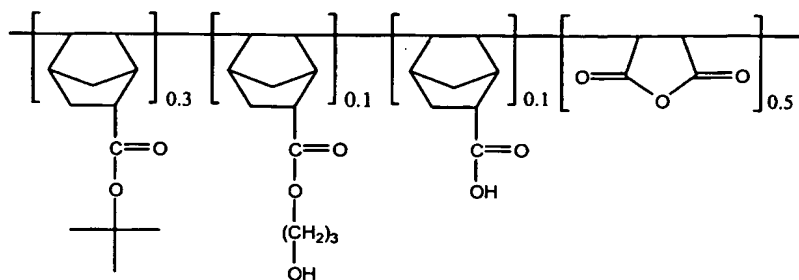
<48> 상기 화학식 8 또는 9의 포토레지스트 중합체는 하기 화학식 10 내지 13의 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다.

<49> [화학식 10]



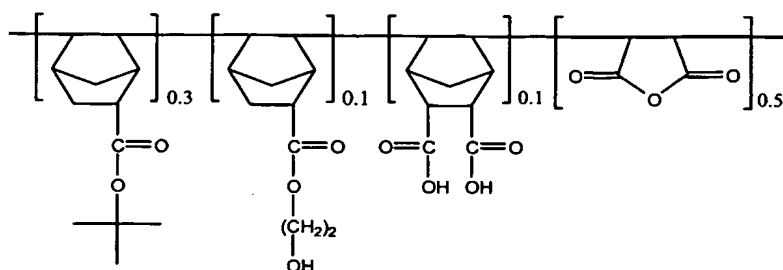
<51> [화학식 11]

<52>



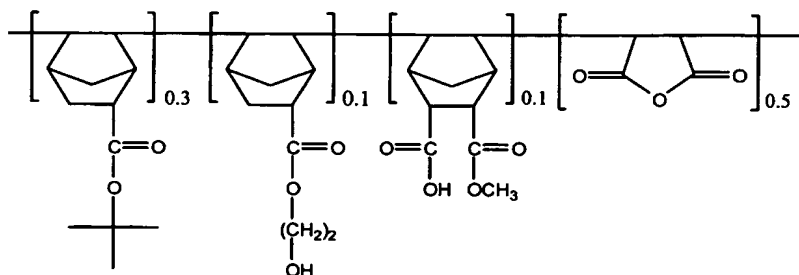
<53> [화학식 12]

<54>



<55> [화학식 13]

<56>



<57> 본 발명의 화학식 1의 첨가제는 포토레지스트 중합체에 대하여 1 내지 70 중량%로 포함되는 것이 바람직하다.

<58> 또한 상기 광산발생제는 디페닐요도염 헥사플루오르포스페이트, 디페닐요도염 헥사플루오르 아르세네이트, 디페닐요도염 헥사플루오르 안티모네이트, 디페닐파라메톡시페닐 트리플레이트, 디페닐파라톨루에닐 트리플레이트, 디페닐파라이소부틸페닐 트리플레이트, 디페닐파라-t-부틸페닐 트리플레이트, 트리페닐설포늄 헥사플루오르 포스페이트, 트리페닐설포늄 헥사플루오르 아르세네이트, 트리페닐설포늄 헥사플루오르 안티모네이트

, 트리페닐설포늄 트리플레이트 및 디부틸나프틸설포늄 트리플레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 또는 둘 이상의 오니움염계 또는 황화염계 화합물을 사용할 수 있으며, 포토레지스트 중합체에 대해 0.01 내지 10 중량% 비율로 사용되는 것이 바람직하다.

<59> 상기 유기용매는 프로필렌글리콜 메틸 에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 메틸 에테르, 에틸락테이트, 메틸 3-메톡시프로피오네이트, 에틸 3-메톡시프로피오네이트 및 시클로헥사논으로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 포토레지스트 중합체에 대해 100 내지 1000 중량% 비율로 사용하는 것이 바람직하다.

<60> 또한 본 발명에서는 레지스트 플로우 공정을 도입한 포토레지스트 패턴의 형성방법에, 상기 화학식 1의 첨가제를 도입한 포토레지스트 조성물을 사용하여 패턴을 형성하는 방법을 제공한다.

<61> 구체적으로 상기 레지스트 플로우 공정을 도입한 포토레지스트 패턴의 형성방법은 하기와 같은 단계를 포함한다;

<62> (a) 피식각층 상부에 화학식 1의 첨가제를 포함한 포토레지스트 조성물을 도포하여 포토레지스트 막을 형성하는 단계와,

<63> (b) 리소그래피 공정에 의해 노광장비의 한계 해상도 이하의 1차 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계와,

<64> (c) 상기 1차 포토레지스트 패턴에 플로우 베이킹 공정을 실시하여 포토레지스트가 열 유동 (thermal flow)되도록 하여 2차 포토레지스트 패턴을 얻는 단계.

<65> 또한 본 발명에서는 상기에서 형성된 포토레지스트 패턴을 이용하여 콘택홀을 제조

하는 방법을 제공하는데, 상기 (c) 단계에서 형성된 2차 포토레지스트 패턴을 식각 마스크로 하여 피식각층을 식각함으로써 콘택홀을 형성할 수 있다.

<66> 또한 본 발명에서는 전술한 콘택홀 형성 방법을 이용하여 제조된 반도체 소자를 제공한다.

<67> 이하 본 발명을 실시예에 의하여 상세히 설명한다. 단 실시예는 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

<68> I. 첨가제의 제조방법

<69> 실시예 1. 화학식 2의 화합물의 제조

<70> 리소콜릭산 0.1몰과 트리에틸아민 0.1몰을 테트라히드로퓨란에 녹인 후 얼음조 (ice bath)를 이용하여 온도를 4℃ 이하로 유지하고 아세틸 클로라이드 0.12몰을 천천히 적가하여 반응시켰다. 약 8시간 정도 반응시킨 후 진공 증류기를 이용하여 잔존 용매를 제거하고 에틸아세테이트를 이용하여 추출한 후 물로 여러 번 씻어주어 3 α -아세틸콜라닉산 (3 α -acetylcholanic acid)을 얻었다. 이렇게 얻은 3 α -아세틸콜라닉산 0.2몰과 아세틱 안하이드라이드 0.3몰을 테트라히드로퓨란에 녹인 후 0.21몰의 터셔리부탄올을 넣어주고 12시간 동안 반응시켜 상기 화학식 2의 3 α -아세틸터셔리부틸리소콜레이트를 얻었다 (수율 : 68%).

<71> 실시예 2. 화학식 3의 화합물의 제조

<72> 리소콜릭산 0.1몰과 트리에틸아민 0.1몰을 테트라히드로퓨란에 녹인 후 얼음조를 이용하여 온도를 4℃ 이하로 유지하고 아세틸 클로라이드 0.12몰을 천천히 적가하여 반응시켰다. 약 8시간 정도 반응시킨 후 진공 증류기를 이용하여 잔존 용매를 제거하고

에틸아세테이트를 이용하여 추출한 후 물로 여러 번 씻어주어 3α -아세틸콜라닉산을 얻었다. 이렇게 얻은 3α -아세틸콜라닉산 0.2몰에 미량의 p-톨루엔술폰산을 넣고 테트라히드로퓨란에 녹인 후 0.21몰의 에틸비닐에테르를 넣어주고 12시간 동안 반응시켜 상기 화학식 3의 3α -아세틸에톡시에틸리소콜레이트를 얻었다 (수율 : 70%).

<73> 실시예 3. 화학식 4의 화합물의 제조

<74> 리소콜릭산 0.1몰과 트리에틸아민 0.1몰을 테트라히드로퓨란에 녹인 후 얼음조를 이용하여 온도를 4°C 이하로 유지하고 아세틸 클로라이드 0.24몰을 천천히 적가하여 반응시켰다. 약 8시간 정도 반응시킨 후 진공 증류기를 이용하여 잔존 용매를 제거하고 에틸아세테이트를 이용하여 추출한 후 물로 여러 번 씻어주어 $3\alpha, 10\alpha$ -디아세틸콜라닉산을 얻었다. 이렇게 얻은 $3\alpha, 10\alpha$ -디아세틸콜라닉산 0.2몰과 아세트릭 안하이드라이드 0.3몰을 테트라히드로퓨란에 녹인 후 0.21몰의 터셔리부탄올을 넣어주고 12시간 동안 반응시켜 상기 화학식 4의 $3\alpha, 10\alpha$ -디아세틸터셔리부틸리소콜레이트를 얻었다 (수율 : 69%).

<75> 실시예 4. 화학식 5의 화합물의 제조

<76> 3α -아세틸콜라닉산 대신에 상기 실시예 3에서 제조한 $3\alpha, 10\alpha$ -디아세틸콜라닉산을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 반응을 실시하여 상기 화학식 5의 $3\alpha, 10\alpha$ -디아세틸에톡시에틸리소콜레이트를 얻었다 (수율 : 72%).

<77> 실시예 5. 화학식 6의 화합물의 제조

<78> 리소콜릭산 0.1몰과 트리에틸아민 0.1몰을 테트라히드로퓨란에 녹인 후 얼음조를 이용하여 온도를 4°C 이하로 유지하고 아세틸 클로라이드 0.36몰을 천천히 적가하여 반

응시켰다. 약 8시간 정도 반응시킨 후 진공 증류기를 이용하여 잔존 용매를 제거하고 에틸아세테이트를 이용하여 추출한 후 물로 여러 번 씻어주어 $3\alpha, 5\alpha, 10\alpha$ -트리아세틸콜라닉산을 얻었다. 이렇게 얻은 $3\alpha, 5\alpha, 10\alpha$ -트리아세틸콜라닉산 0.2몰과 아세트 안하이드라이드 0.3몰을 테트라히드로퓨란에 녹인 후 0.21몰의 터셔리부탄올을 넣어주고 12시간 동안 반응시켜 상기 화학식 6의 $3\alpha, 5\alpha, 10\alpha$ -트리아세틸터셔리부틸리소콜레이트를 얻었다 (수율 : 70%).

<79> 실시에 6. 화학식 7의 화합물의 제조

<80> 3α -아세틸콜라닉산 대신에 상기 실시에 5에서 제조한 $3\alpha, 5\alpha, 10\alpha$ -트리아세틸콜라닉산을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시에 2와 동일한 방법으로 반응을 실시하여 상기 화학식 7의 $3\alpha, 5\alpha, 10\alpha$ -트리아세틸에톡시에틸리소콜레이트를 얻었다 (수율 : 71%).

<81> II. 포토레지스트 중합체의 합성

<82> 제조예 1. 폴리(t-부틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트 / 2-히드록시에틸

5-노르보넨-2-카르복실레이트 / 5-노르보넨-2-카르복실산 / 말레익 안하이드라이드)의
제조

<83> t-부틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트 0.5 내지 0.95몰, 2-히드록시에틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트 0.05 내지 0.8몰, 5-노르보넨-2-카르복실산 0.01 내지 0.2몰, 말레익 안하이드라이드 0.5 내지 1몰을 테트라히드로퓨란 또는 톨루엔에 녹인다.

<84> 그런 다음, 개시제인 AIBN (azobisisobutyronitrile) 0.5 내지 10g을 넣어준 후 질소 또는 아르곤 분위기 하에서 약 60 내지 70℃ 온도에서 4 내지 24시간 동안 반응시킨다.

<85> 이렇게 생성되는 중합체를 에틸 에테르 또는 헥산에서 침전시킨 다음 건조하여 상기 화학식 10의 표제 중합체를 얻었다.

<86> 제조예 2. 폴리(t-부틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트 / 3-히드록시프로필 5-노르보넨-2-카르복실레이트 / 5-노르보넨-2-카르복실산 / 말레익 안하이드라이드)의 제조

<87> 2-히드록시에틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트 대신에 3-히드록시프로필 5-노르보넨-2-카르복실레이트를 사용하는 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 화학식 11의 표제 중합체를 얻었다.

<88> 제조예 3. 폴리(t-부틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트 / 2-히드록시에틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트 / 5-노르보넨-2,3-디카르복실산 / 말레익 안하이드라이드)의 제조

<89> 5-노르보넨-2-카르복실산 대신에 5-노르보넨-2,3-디카르복실산을 사용하는 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 화학식 12의 표제 중합체를 얻었다.

<90> III. 포토레지스트 조성물의 제조

<91> 실시예 7.

<92> 상기 화학식 10의 중합체 (10g), 첨가제로 상기 화학식 2의 화합물 (0.2g), 광산발생제로 트리페닐설포늄 트리플레이트 (0.1g)를 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트 (100g)에 녹인 후 0.20 μ m 필터로 여과시켜 포토레지스트 조성물을 제조하였다.

<93> 실시예 8.

<94> 상기 화학식 11의 중합체 (10g), 첨가제로 상기 화학식 3의 화합물 (0.2g), 광산발생제로 트리페닐설포늄 트리플레이트 (0.1g)를 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트

(100g)에 녹인 후 0.20 μ m 필터로 여과시켜 포토레지스트 조성물을 제조하였다.

<95> 실시예 9.

<96> 상기 화학식 12의 중합체 (10g), 첨가제로 상기 화학식 4의 화합물 (0.2g), 광산발생제로 트리페닐설포늄 트리플레이트 (0.1g)를 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트 (100g)에 녹인 후 0.20 μ m 필터로 여과시켜 포토레지스트 조성물을 제조하였다.

<97> 실시예 10.

<98> 상기 화학식 13의 중합체 (10g), 첨가제로 상기 화학식 7의 화합물 (0.2g), 광산발생제로 트리페닐설포늄 트리플레이트 (0.1g)를 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트 (100g)에 녹인 후 0.20 μ m 필터로 여과시켜 포토레지스트 조성물을 제조하였다.

<99> IV. 포토레지스트 패턴의 형성

<100> 실시예 11.

<101> 실시예 7에서 제조한 포토레지스트 조성물을 웨이퍼 위에 코팅하고 100℃에서 90초간 베이킹해 주었다. 베이킹 후 0.60NA KrF 노광장비 (Nikon S201)를 이용하여 노광하였다. 노광후 130℃에서 90초간 다시 베이킹하고 2.38 중량% 현상액으로 현상하여 200nm의 1차 포토레지스트 패턴을 얻었다 (도 1 참조). 이 1차 포토레지스트 패턴을 153℃에서 90초간 구워주어 레지스트 플로우 공정을 진행한 결과 150nm의 2차 포토레지스트 패턴 (도 2 참조)을 얻을 수 있었다.

<102> 실시예 12.

<103> 실시예 8에서 제조한 포토레지스트 조성물을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 11과 동일한 방법으로 레지스트 플로우 공정을 진행하여 130nm의 우수한 패턴을 얻었

다.

<104> 실시예 13.

<105> 실시예 9에서 제조한 포토레지스트 조성물을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 11과 동일한 방법으로 레지스트 플로우 공정을 진행하여 100nm의 우수한 패턴을 얻었다.

<106> 실시예 14.

<107> 실시예 10에서 제조한 포토레지스트 조성물을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 11과 동일한 방법으로 레지스트 플로우 공정을 진행하여 150nm의 우수한 패턴을 얻었다.

【발명의 효과】

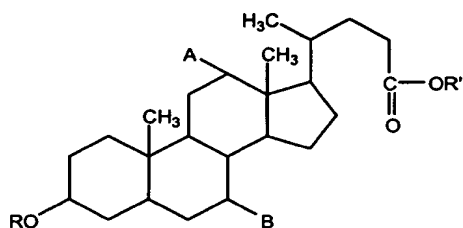
<108> 이상에서 살펴본 바와 같이, 본 발명의 첨가제를 첨가하면, 유리전이온도가 지나치게 높아 레지스트 플로우 공정에 적용하기 곤란했던 ArF용 포토레지스트 중합체들의 흐름 특성을 개선시켜 포토레지스트 조성물이 열 유동되기 쉽게 한다. 즉, 본 발명의 첨가제를 함유하는 포토레지스트 조성물은 장비 및 레지스트의 한계 해상력을 넘어선 콘택홀을 형성하기 위하여 근래 각광받고 있는 레지스트 플로우 공정에 적용하기에 적합한 성질을 갖는다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

레지스트 플로우 (Resist Flow) 공정용 포토레지스트 조성물에 첨가제로 사용되는 것을 특징으로 하는 하기 화학식 1의 화합물.

[화학식 1]



상기 식에서,

A는 수소 또는 $-OR'$ 이고,

B는 수소 또는 $-OR''$ 이며,

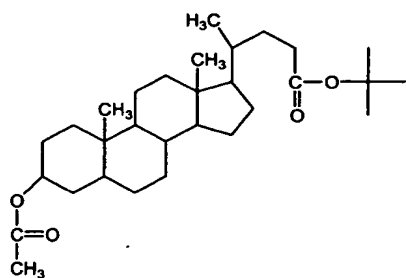
R, R', R' 및 R''는 각각 탄소수 1 내지 10 사이의 측쇄 또는 주쇄 치환된 알킬, 탄소수 1 내지 10 사이의 측쇄 또는 주쇄 치환된 알콕시알킬, 탄소수 1 내지 10 사이의 측쇄 또는 주쇄 치환된 알킬카르보닐 또는 한 개 이상의 수산기 ($-OH$)를 포함하는 탄소수 1 내지 10 사이의 측쇄 또는 주쇄 치환된 알킬이다.

【청구항 2】

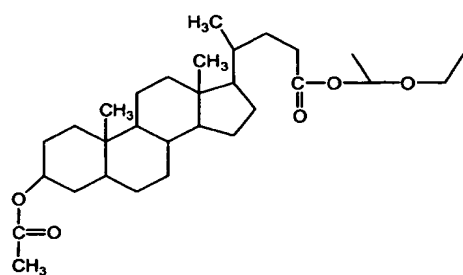
제 1 항에 있어서,

상기 화합물은 하기 화학식 2 내지 7의 화합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 화학식 1의 화합물.

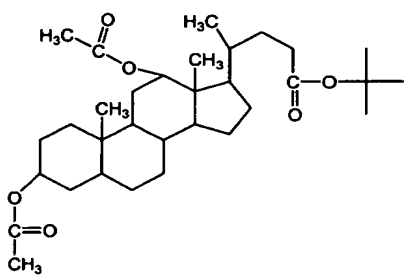
[화학식 2]



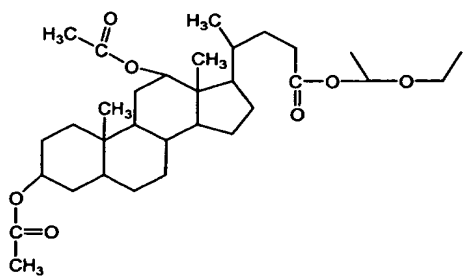
[화학식 3]



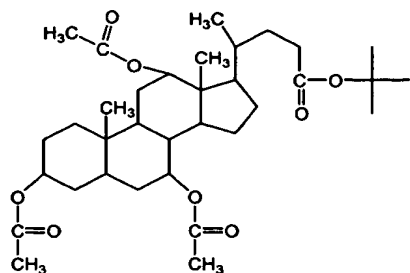
[화학식 4]



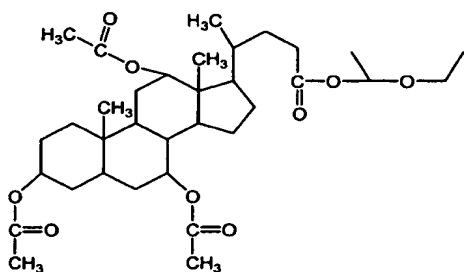
[화학식 5]



[화학식 6]



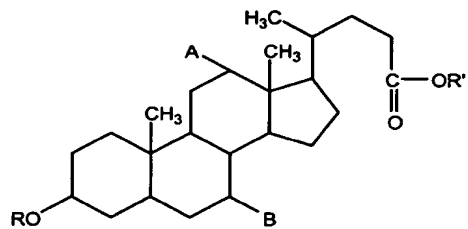
[화학식 7]



【청구항 3】

포토레지스트 중합체, 광산 발생제, 하기 화학식 1의 첨가제 및 유기용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물.

[화학식 1]



상기 식에서,

A는 수소 또는 -OR'이고,

B는 수소 또는 -OR''이며,

R, R', R'' 및 R'''는 각각 탄소수 1 내지 10 사이의 측쇄 또는 주쇄 치환된 알킬, 탄소수 1 내지 10 사이의 측쇄 또는 주쇄 치환된 알콕시알킬, 탄소수 1 내지 10 사이의 측쇄 또는 주쇄 치환된 알킬카르보닐 또는 한 개 이상의 수산기 (-OH)를 포함하는 탄소수 1 내지 10 사이의 측쇄 또는 주쇄 치환된 알킬이다.

【청구항 4】

제 3 항에 있어서,

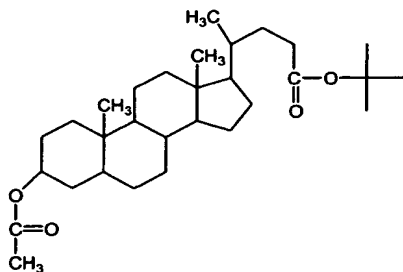
상기 조성물은 레지스트 플로우 공정에 사용되는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물.

【청구항 5】

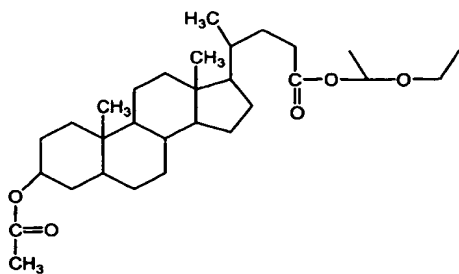
제 4 항에 있어서,

상기 화학식 1의 첨가제는 하기 화학식 2 내지 7의 화합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물.

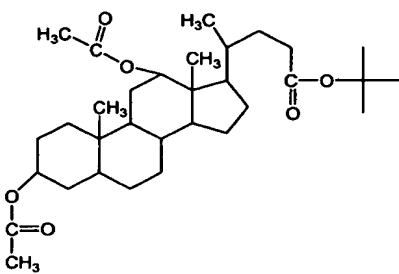
[화학식 2]



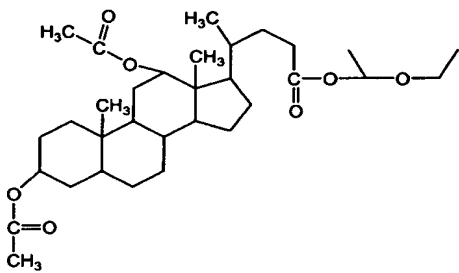
[화학식 3]



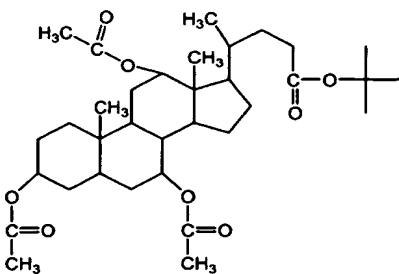
[화학식 4]



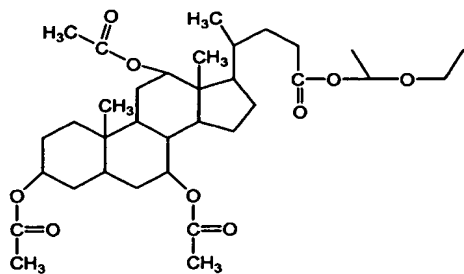
[화학식 5]



[화학식 6]



[화학식 7]

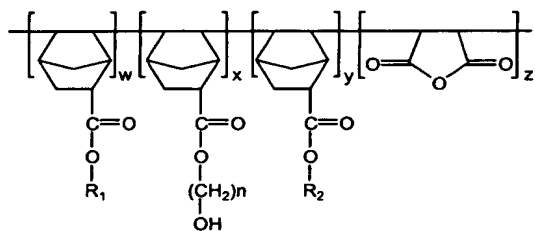


【청구항 6】

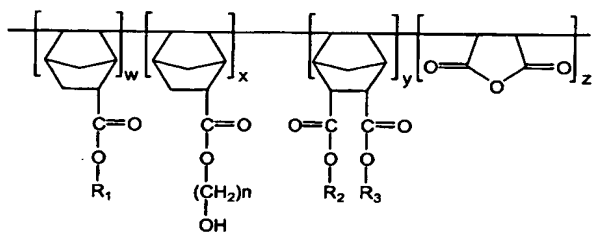
제 3 항에 있어서,

상기 포토레지스트 중합체는 하기 화학식 8 또는 화학식 9의 화합물인 것을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물.

[화학식 8]



[화학식 9]



상기 식에서,

R₁, R₂ 및 R₃는 각각 탄소수 1 내지 10 사이의 측쇄 또는 주쇄 치환된 알킬, 탄소수 1 내지 10 사이의 측쇄 또는 주쇄 치환된 알콕시알킬 또는 한 개 이상의 수산기 (-OH)를 포함하는 탄소수 1 내지 10 사이의 측쇄 또는 주쇄 치환된 알킬이고,

n 은 1 내지 5 중에서 선택되는 정수이며,

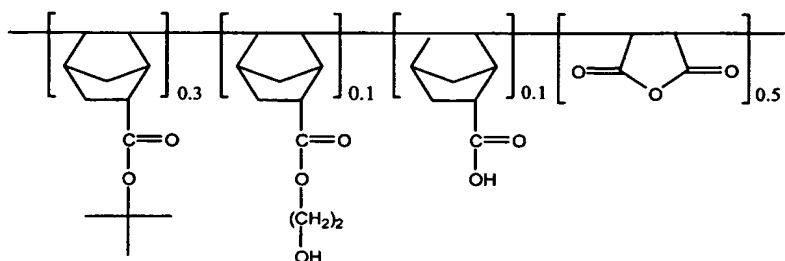
w , x , y 및 z 는 각 단량체의 몰비로서, $w + x + y$ 는 50 mol%이고, z 는 50 mol%이다.

【청구항 7】

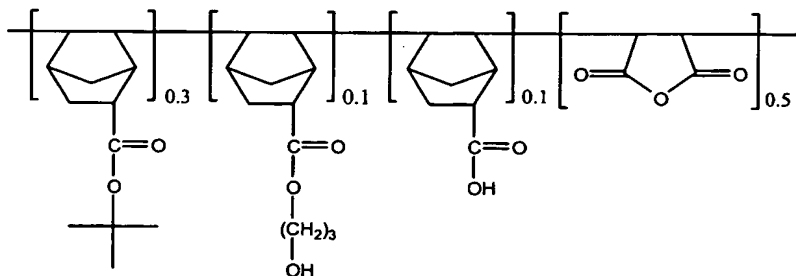
제 6 항에 있어서,

상기 포토레지스트 중합체는 하기 화학식 10 내지 13의 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물.

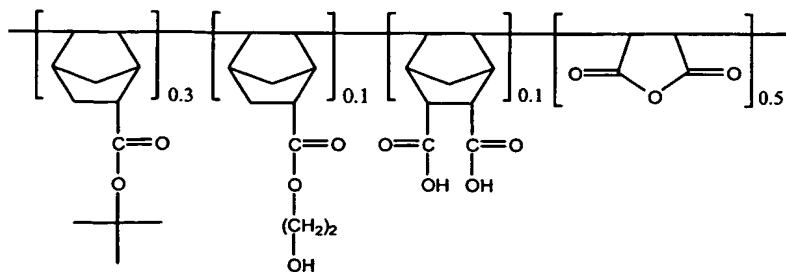
[화학식 10]



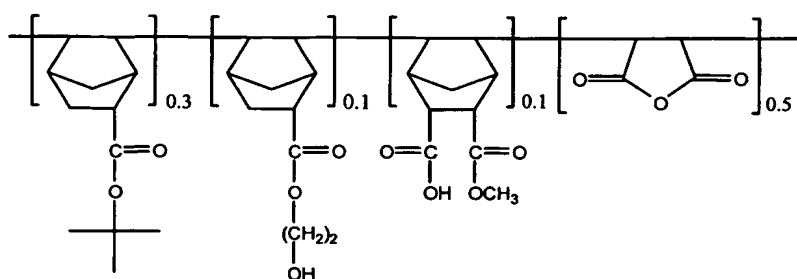
[화학식 11]



[화학식 12]



[화학식 13]



【청구항 8】

제 3 항에 있어서,

상기 첨가제는 포토레지스트 중합체에 대하여 1 내지 70 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물.

【청구항 9】

제 3 항에 있어서,

상기 광산발생제는 디페닐요도염 헥사플루오르포스페이트, 디페닐요도염 헥사플루오르 아르세네이트, 디페닐요도염 헥사플루오르 안티모네이트, 디페닐파라메톡시페닐 트리플레이트, 디페닐파라톨루에닐 트리플레이트, 디페닐파라이소부틸페닐 트리플레이트, 디페닐파라-t-부틸페닐 트리플레이트, 트리페닐설포늄 헥사플루오르 포스페이트, 트리페닐설포늄 헥사플루오르 아르세네이트, 트리페닐설포늄 헥사플루오르 안티모네이트, 트리

페닐설포늄 트리플레이트 및 디부틸나프틸설포늄 트리플레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 하나 또는 둘 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물.

【청구항 10】

제 3 항에 있어서,

상기 광산발생제는 포토레지스트 중합체에 대해 0.01 내지 10 중량% 비율로 사용되는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물.

【청구항 11】

제 3 항에 있어서,

상기 유기용매는 프로필렌글리콜 메틸 에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 메틸 에테르, 에틸락테이트, 메틸 3-메톡시프로피오네이트, 에틸 3-메톡시프로피오네이트 및 시클로헥사논으로 이루어진 군으로부터 선택된 것임을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물.

【청구항 12】

제 3 항에 있어서,

상기 유기용매는 상기 포토레지스트 중합체에 대해 100 내지 1000 중량% 비율로 사용되는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물.

【청구항 13】

레지스트 플로우 공정을 도입한 포토레지스트 패턴의 형성방법에 있어서, 제 3 항 기재의 포토레지스트 조성물을 사용하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴의 형성 방법.

【청구항 14】

제 13 항에 있어서,

상기 레지스트 플로우 공정을 도입한 포토레지스트 패턴의 형성방법은

(a) 피식각층 상부에 제 3 항 기재의 포토레지스트 조성물을 도포하여 포토레지스트 막을 형성하는 단계와,

(b) 리소그래피 공정에 의해 노광장비의 한계 해상도 이하의 1차 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계와,

(c) 상기 1차 포토레지스트 패턴에 플로우 베이킹 공정을 실시하여 포토레지스트가 열 유동 (thermal flow)되도록 하여 2차 포토레지스트 패턴을 얻는 단계로 이루어지는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴의 형성방법.

【청구항 15】

제 13 항에 있어서,

상기 포토레지스트 패턴은 콘택홀 패턴인 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴의 형성방법.

【청구항 16】

제 13 항 기재의 방법을 이용하여 제조된 반도체 소자.

【도면】

【도 1】



【도 2】

